ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS

Année 1885-1886 **N° 2.**

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE

DES ACIDES DES GRAISSES



THÈSE

POUR L'OBTENTION DU DIPLÔME DE PHARMACIEN DE 1re CLASSE

Présentée et soutenue le 4 mai 1886

PAR

Denis-Honoré CARETTE

Ex-interne et lauréat des hôpitaux de Paris.

Né à Draveil (Seine-et-Oise), le 8 août 1859.



JURY — MM. JUNGFLEISCH, président;
LE ROUX, professeur;
QUESNEVILLE, agrégé.

PARIS

IMPRIMERIE MOQUET

11, RUE DES FOSSÉS-SAINT-JACQUES, 11

1886

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS

Année 1885-1886 **N° 2.**

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE

DES ACIDES DES GRAISSES

THÈSE

POUR L'OBTENTION DU DIPLÔME DE PHARMACIEN DE 1re CLASSE

Présentée et soutenue le 4 mai 1886

PAR

Denis-Honoré CARETTE

Ex-interne et lauréat des hôpitaux de Paris.

Né à Draveil (Seine-et-Oise), le 8 août 1859.

JURY — MM. JUNGFLEISCH, président; LE ROUX, professeur, QUESNEVILLE, agrégé.

PARIS

IMPRIMERIE MOQUET

11, RUE DES FOSSÉS-SAINT-JACQUES, 11

1886

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS

ADMINISTRATION

MM. A. Chatin, Directeur, Membre de l'Institut, O ✻, ✪ I.
A. Milne-Edwards, Assesseur, Membre de l'Institut, O ✻, ✪ I.
E. Madoulé, Secrétaire, ✪ A.

PROFESSEURS

MM. Chatin, O ✻, ✪ I.	Botanique.
Milne-Edwards. O ✻, ✪ I.	Zoologie.
Planchon, ✻, ✪ I.	Histoire naturelle des médicaments.
Bouis, ✻, ✪ I.	Toxicologie.
Riche ✻, ✪ I.	Chimie minérale.
Jungfleisch ✻, ✪ I.	Chimie organique.
Le Roux. ✻, ✪ I.	Physique.
Bourgoin, ✻, ✪ I.	Pharmacie galénique.
Marchand, ✪ I.	Cryptogamie.
Bouchardat, ✪ A.	Hydrologie et Minéralogie.
Prunier, ✪ A.	Pharmacie chimique.
Villiers-Moriamé.	Chimie analytique. (Cours complémentaire).

Professeur honoraire : M. Berthelot, Membre de l'Institut, C ✻, ✪ I.

AGRÉGÉS EN EXERCICE

MM. Beauregard, ✪ A.
Chastaing, ✪ A.
Quesneville, ✪ A.

MM. Villiers-Moriamé.
Moissan, ✪ A.
Gérard, ✪ A.

MAITRES DE CONFÉRENCES ET CHEFS DES TRAVAUX PRATIQUES

MM. Lédié (1re année) . . . . Chimie.
Lextrait (2e année) . . . . Chimie.
Hérail . . . . } 3e année): { Micrographie.
Bourbouze, ✻, ✪ A. . } 3e année): { Physique.

Bibliothécaire : M. Dorveaux.

A LA MÉMOIRE DE MES GRANDS PARENTS

A MON PÈRE

A MA MÈRE

A MON PRÉSIDENT DE THÈSE

M. ÉMILE JUNGFLEISCH

Professeur de Chimie organique à l'École supérieure
de Pharmacie,
Membre de l'Académie de Médecine,
du Conseil d'hygiène et de salubrité de Paris,
etc., etc.

Hommage respectueux de son élève reconnaissant.

A M. A. VILLIERS

Docteur ès-sciences,
Professeur agrégé à l'École supérieure de Pharmacie
de Paris,
Chargé du cours de Chimie analytique.

A M. LEXTRAIT

Pharmacien en chef de l'hôpital Saint-Antoine,
Chef des travaux chimiques de 2e année
à l'École supérieure de Pharmacie de Paris.

A M. LE Dr DUJARDIN-BEAUMETZ

Médecin de l'hôpital Cochin,
Membre de l'Académie de Médecine,
du Conseil d'hygiène de Paris,
etc., etc.

A M. LE Dr RAYMOND

Médecin de l'hôpital Saint-Antoine,
Professeur agrégé à la Faculté de Médecine de Paris.

A M. LE Dr SEVESTRE

Médecin de l'hospice des Enfants-Assistés.

Faible témoignage de ma profonde reconnaissance pour les excellents conseils que ces maîtres n'ont cessé de me prodiguer pendant mon séjour dans les hôpitaux.

A M. CAPGRAND-MOTHES

Ancien président de la Société de prévoyance
des Pharmaciens de la Seine,
Président de la Chambre syndicale
des produits pharmaceutiques, etc.

A M. ARRUFAT

Pharmacien-major de 1re classe,
Pharmacien en chef de l'hôpital militaire de Lille.

Souvenir et reconnaissance.

A M. NÉRÉE

Souvenir et reconnaissance.

A MON ONCLE AUGUSTE MALLET

Souvenir des excursions géologiques de l'Allier.

A MES COLLÈGUES DES HOPITAUX

A TOUS MES AMIS

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES ACIDES DES GRAISSES

INTRODUCTION

L'acide sébacique, appelé autrefois aussi acide pyroléique, est un des homologues supérieurs de l'acide oxalique.

Thénard (1) l'a découvert dans les produits de la distillation sèche des corps gras. Il se dépose en lamelles cristallines par le refroidissement de l'extrait aqueux de ces produits.

Redtenbacher (2) a montré que sa production n'a lieu qu'aux dépens de l'acide oléique, car il n'en a pu recueillir dans les mêmes conditions, en se servant des acides margarique et stéarique purs. Pour le préparer on peut donc employer l'acide oléique brut, produit accessoire de la fabrication des bougies.

Un de mes maîtres, M. le professeur Bouis (3), en étudiant l'action de la potasse fondante sur l'huile de ricin, a découvert l'alcool octylique secondaire, et obtenu du même coup de fortes quantités d'acide sébacique. Dans cette réaction, l'acide ricinolique $C^{36}H^{34}O^{6}$, qui se trouve à l'état de glycéride dans l'huile de ricin, est oxydé par la potasse. Il se forme de l'alcool octylique secondaire avec dégagement d'hydrogène et de l'acide sébacique comme l'indique la formule suivante :

$$C^{36}H^{34}O^{6} + 2KHO^{2} = C^{16}H^{18}O^{2} + C^{20}H^{16}K^{2}O^{8} + H^{2}$$

Le rendement de l'acide sébacique dû à ce procédé est bien supérieur à ceux que fournissent les méthodes antérieures. Aussi m'en suis-je servi pour préparer celui que j'ai étudié.

(1) *Ann. de chimie*, t. XXXIV, p. 193.

(2) *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. XXXV, p. 188.

(3) *Comptes-rendus de l'Académie des sciences*, t. XXXIII, p. 141 (1851).

Au lieu d'employer un alambic, comme l'indique M. Bouis, j'ai préféré suivre le mode ordinaire d'oxydation par la potasse en fusion.

On opère dans une marmite de fonte, en commençant par saponifier l'huile avec une solution de potasse étendue. On concentre ensuite, on ajoute un excès d'hydrate de potasse et on pousse alors à la fusion en ayant soin d'agiter constamment jusqu'à coloration vert-jaunâtre. Par ce moyen, on perd, il est vrai, l'alcool octylique, mais on évite la carbonisation d'une partie du produit. On reprend avec l'eau bouillante, on filtre, et, par l'acide chlorhydrique on précipite l'acide sébacique que l'on purifie par des cristallisations réitérées. Lorsqu'il est parfaitement blanc, qu'il se dissout dans l'eau à l'ébullition sans la colorer, et qu'il fond exactement à 127°, on le sèche. On peut alors être certain d'avoir de l'acide sébacique pur.

D'après Arppe (4), les graisses, le blanc de baleine et l'acide stéarique oxydés par l'acide nitrique, donnent de l'acide sébacique.

A l'état de pureté absolue, il cristallise en aiguilles blanches et nacrées. Il est très peu soluble dans l'eau à froid, mais beaucoup à 100°. Cette propriété permet de l'obtenir facilement et rend sa purification rapide.

Mon maître, M. le professeur Jungfleisch, m'a signalé la grande obscurité qui régnait sur la connaissance des produits d'oxydation de l'acide sébacique. Les uns prétendent, en effet, qu'il se forme de l'acide pyrotartrique, d'autres de l'acide succinique, d'autres enfin de l'acide adipique et de l'acide succinique. Se basant sur les travaux de chimistes de l'époque concernant cette question et sur les idées que lui avaient données ses recherches sur les corps gras, Wirz (5) présuma la formation des acides succinique, adipique et

(4) *Annalen der Chem. und Pharm.*, t. CXXIV, p. 98.

(5) *Ann. der Chem. und Ph.*, CIV, p. 259.

lipique, mais sans vérifier par expérience l'exactitude de ses prévisions.

M. le professeur Jungfleisch me conseilla donc de reprendre ces études, et de fixer exactement les produits d'oxydation de l'acide sébacique. Telle est la première question que j'ai étudiée.

Mes recherches m'ayant fait reconnaître parmi les acides engendrés dans cette oxydation, un nouvel acide de formule $C^{10}H^8O^8$, non encore isolé dans ces conditions, et que j'ai identifié avec l'acide propylène-dicarbonique normal ou glutarique, j'ai été conduit à traiter un second problème.

L'acide sébacique est, en effet, un des produits ordinaires de l'oxydation des corps gras, et la production de l'acide propylène-dicarbonique normal dans l'oxydation des acides des graisses était dès lors rendue vraisemblable par mes premiers résultats.

Pour fixer ce dernier point, il me fallait donc recommencer les travaux anciens, afin de chercher à constater l'existence de cet acide dans les corps obtenus par les méthodes d'oxydation employées antérieurement. Les précédents expérimentateurs avaient bien remarqué que la série complète des homologues de l'acide oxalique se forme dans ces réactions, mais à l'exception cependant du terme de cette série qui correspond à la formule $C^{10}H^8O^8$; ils s'étaient même efforcés de combler cette lacune en recherchant dans ces produits un acide correspondant à cette même formule.

De nombreuses contestations se sont élevées sur la nature de la substance isolée, dans ce cas, par plusieurs d'entre eux. Ils ont donné, en effet, le nom d'*acide lipique* à un corps dont la formule et les propriétés variaient suivant chaque auteur, mais dont C^{10} était toujours l'expression du nombre d'équivalents de carbone exigé par son poids moléculaire.

J'ai discuté ces opinions en les éclairant des nouveaux résultats que j'ai obtenus.

En outre, ces études m'ont permis de fixer exactement la méthode à employer pour séparer facilement, à l'état de pureté, les acides adipique, propylène dicarbonique normal et succinique obtenus en quantité notable dans l'oxydation des acides gras que j'ai étudiés.

Ce résultat présente un intérêt particulier pour l'acide adipique sur lequel les auteurs ont fourni un grand nombre de données contradictoires.

Ce travail a été fait à l'École supérieure de pharmacie, au laboratoire de chimie organique de M. le professeur Jungfleisch, et sous la direction de ce savant maître que je prie de vouloir bien agréer l'expression de ma profonde reconnaissance pour les excellents conseils qu'il n'a cessé de me prodiguer.

HISTORIQUE

Schlieper (1) fut le premier chimiste qui obtint un résultat dans l'oxydation de l'acide sébacique. Il le communiqua en 1849. Son mémoire nous apprend que les livres de chimie parus avant ses travaux, annonçaient l'inaction de l'acide nitrique sur l'acide sébacique.

Neisson partageait cet avis et ajoutait même que l'acide chromique ne réussissait pas mieux.

Schlieper obtint comme produit d'oxydation une masse solide à froid, semi-fluide au bain-marie, et donnant par sublimation un corps offrant les réactions de l'acide avant cette opération. L'analyse indiqua la formule $C^{10}H^8O^8$. Il crut à la formation de l'acide pyrotartrique dans cette réaction. Schlosberg (2) partagea cette opinion.

En 1853, M. Carlet (3) ne trouva que de l'acide succinique.

En 1855, Arppe (4) reprend ce travail et isole par cristallisations fractionnées et sublimation trois acides. Le premier fond à 175°-180° et n'est, d'après les indications de l'analyse, que de l'acide succinique. Le second, obtenu en sublimant les acides des liqueurs-mères qui ont abandonné l'acide succinique, n'est que de l'acide succinique sublimé, car il répond à la formule $C^8H^4O^6$, et fond de 130° à 160°; l'auteur ne peut préciser exactement ce point. Quant au troisième, retiré des résidus des deux premières opérations, il paraît être de l'acide oxypyroléique; Arppe lui donne la formule empirique $C^{14}H^{12}O^{10}$ et termine son mémoire en reconnaissant que ses résultats sont peu satisfaisants.

Tous les chimistes dont je viens de rapporter les travaux n'employèrent qu'un seul réactif oxydant, l'acide nitrique.

En 1858, au cours d'une recherche sur l'emploi du permanganate de potasse comme moyen d'analyse des composés sul-

(1) *Annalen der Chem. und Pharm.*, t. LXX, p. 121 (1849).
(2) *Lehrb. der organische Chem.* (3 aufl., p. 222).
(3) *Comptes-rendus*, t. XXXVII, p. 130 (1853).
(4) *Annalen der Chem. und Pharm.*, XCV, p. 242 (1855).

furés, MM. Cloez et Guignet (1) annoncent que l'action de ce sel sur l'acide sébacique ne fournit que de l'acide succinique.

En 1864, Arppe (2) fait savoir que l'acide qu'il a décrit dans les produits d'oxydation de l'acide sébacique sous le nom d'acide oxypyroléique, est de l'acide adipique. Tels sont les seuls résultats expérimentaux connus jusqu'à ce jour sur l'oxydation de l'acide sébacique.

En 1857, Wirz (3) ayant obtenu, en oxydant les acides gras produits dans la saponification de l'huile de coco, les acides lépargylique, subérique, pimélique, adipique, lipique et succinique, émet l'idée suivante :

Les produits supérieurs d'oxydation des corps gras paraissent, sous l'influence de l'acide nitrique concentré, se transformer en produits inférieurs, et les produits finaux paraissent être tellement constants qu'ils résistent à toute action ultérieure. Ce fait, rapproché des travaux de Schlieper, d'Arppe et de Carlet, conduit à présumer l'existence des acides adipique, succinique et lipique dans les produits d'oxydation de l'acide sébacique.

Après avoir donné le mode de préparation des six acides cités plus haut, voici l'opinion que le même auteur exprime au sujet de l'acide lipique.

Laurent a trouvé dans les produits d'oxydation de l'acide oléique impur, au moyen de l'acide nitrique, un acide de formule $C^{10} H^8 O^{10}$. Arppe, après avoir comparé la composition centésimale de cet acide à celle de l'acide succinique, conclut à l'identité de ces deux acides. Gerhardt fit analyser l'acide lipique de Laurent par Breunlin. Les résultats rapprochés de ceux que donne l'analyse de l'acide succinique, portèrent ces savants à déclarer que l'acide de Laurent était de l'acide succinique impur. Wirz conclut de là que Laurent a obtenu un

(1) *Comptes-rendus*, t. XLVI, p. 110.

(2) *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXXIV, p. 100 (1864).

(3) *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CIV, p. 280 (1857).

acide succinique contenant de l'acide lipique, et non, comme le veut Arppe, un acide succinique contenant de l'acide adipique et de l'acide pimélique.

Gmelin (1) a représenté l'acide lipique par l'expression $C^{10}H^{6}O^{8}$. Quant à Wirz, il déduit de l'analyse de celui qu'il a obtenu, la formule $C^{10}H^{8}O^{8}$. Après avoir rappelé le travail de Schlieper et fait remarquer que ce chimiste ne peut avoir obtenu l'acide pyrotartrique, puisque cet acide n'est pas semi-fluide au bain-marie, et ne se sublime pas sans altération, il donne les caractères de son acide lipique tels que je les reproduis ici :

Il forme des croûtes transparentes, composées de petits prismes durs et arrondis, fondant à 151°, perdant beaucoup d'eau avant de se sublimer, puis se sublimant en longues aiguilles brillantes. Le sel de chaux contient 2éq. d'eau. La solution de l'acide saturée par le carbonate de cuivre laisse déposer, par évaporation, des cristaux agglomérés. C'est un mélange de sel neutre et d'acide libre.

D'après cet exposé, on voit facilement que la nature de l'acide lipique est mal déterminée : les uns admettent son existence alors que d'autres la nient.

Quoi qu'il en soit, si l'on admet la formation de l'acide lipique, il faut dire qu'il n'a jamais été obtenu avec l'acide sébacique; les acides des graisses seuls ont fourni par oxydation des corps différents portant ce même nom.

Ayant à m'occuper dans ce travail de l'oxydation des acides margarique, stéarique et oléique, je vais rappeler les travaux des chimistes qui ont traité cette question.

M. Chevreul a annoncé le premier l'action de l'acide nitrique sur les acides des graisses, mais n'a pas étudié les produits de cette oxydation.

En 1837, Laurent (2) a obtenu, en traitant par l'acide nitri-

(1) Handb., V. p. 226.

(2) *Annales de chimie et de physique*, t. LXVI, p. 154 (1837).

que l'acide oléique impur retiré de l'huile d'olive, les acides subérique, pimélique, adipique, lipique, azélaïque et azoléique.

En 1840, Bromeiss (1) a repris le travail de Laurent en oxydant séparément l'acide stéarique et l'acide oléique impur.

L'acide stéarique lui a donné d'abord l'acide margarique, puis la réaction se continuant les acides subérique et succinique.

Quand à l'acide oléique impur, il lui a fourni d'abord l'acide margarique, puis les acides succinique, subérique. pimélique, adipique et lipique. Ce dernier se trouvait, dit-il, dans les eaux-mères. Il cristallisa en aiguilles transparentes assez volumineuses, mais il se décomposa quand on voulut le purifier. Son existence resta donc très problématique.

M. Ph. de Clermont (2) pense que Bromeiss a pris pour acide margarique de l'acide stéarique dont le point de fusion s'était abaissé par la présence d'acides gras volatils.

Enfin, MM. Ganter et Hell (3), dans une étude récente des produits de l'oxydation nitrique de l'huile de ricin, pensent aussi que Laurent, Bromeiss et Wirz ont souvent décrit des mélanges comme substance unique. Arppe d'ailleurs avait émis déjà cette idée.

D'après ce résumé, il est facile de voir que la question est restée fort embrouillée. Je crois être parvenu à apporter quelque clarté.

J'ai indiqué dans des notes qui correspondent à chaque citation les mémoires dans lesquels la question dont je m'occupe a été traitée précédemment. La bibliographie se trouve ainsi faite de manière à permettre de retrouver facilement toutes les antériorités.

Je vais maintenant décrire mes recherches et en donner le résultat.

(1) *Annalen der Chem. und Ph.*, t. XXXV, p. 80 (1840), t. XXXVII, p. 303 (1841).

(2) Remarques sur l'acide margarique, *Dictionnaire de chimie de Würtz*, t. II, p. 318.

(3) Ganter et Hell, *Berichte*, p. 2212 (1884).

I

OXYDATION DE L'ACIDE SÉBACIQUE PAR LE PERMANGANATE DE POTASSE

Je fis dissoudre 10 grammes d'acide sébacique pur dans la moindre quantité possible d'eau bouillante. La solution placée au bain-marie fut additionnée par petites portions d'une liqueur aqueuse contenant 20 grammes de permanganate de potasse à l'état de saturation. L'oxydation n'étant que fort lente, j'expérimentai d'un autre côté l'action du permanganate en solution acide. Elle fut très vive. Je cherchai d'abord à fixer une, deux, trois, etc., molécules d'oxygène, en réitérant chaque fois ces essais sur 5 grammes d'acide sébacique. Les quantités de produits oxydés étaient si petites que je me décidai à faire réagir beaucoup plus d'oxygène.

Voici le procédé et les proportions auxquels je me suis arrêté :

On dissout 20 grammes d'acide sébacique dans le moins possible d'eau bouillante et, à la liqueur chauffée au bain-marie, on ajoute, alternativement et par petites parties, de l'acide sulfurique dilué de trois fois son poids d'eau et une solution de permanganate au dixième ; on attend pour faire une nouvelle addition que la réaction causée par la précédente soit calmée. On ajoute les deux liqueurs de façon à faire intervenir 35 grammes d'acide sulfurique et 100 grammes de permanganate. On termine l'oxydation en chauffant pendant une heure au bain-marie, et on alcalinise ensuite le mélange par de la potasse. On filtre, on lave le précipité d'oxyde de manganèse, et on ajoute aux liquides réunis un excès d'acide chlorhydrique, ce qui met en liberté les acides organiques produits.

On évapore à siccité et au bain-marie jusqu'à disparition complète de toute odeur d'acide chlorhydrique.

Le résidu est une masse semi-fluide à chaud, se solidifiant par refroidissement. Il ne renferme pas sensiblement d'acide sébacique ainsi qu'on s'en assure en le dissolvant à chaud dans un peu d'eau et laissant refroidir : il ne se fait aucun dépôt de cet acide peu soluble dans l'eau froide. En épuisant complètement ce résidu par l'éther, on élimine le chlorure de potassium. Les acides solubles dans l'éther sont ensuite obtenus par distillation du dissolvant.

Les premières liqueurs éthérées donnent par distillation un corps acide d'apparence huileuse à chaud, tandis que les dernières procurent surtout un acide solide à la même température. Ayant soumis quelques centimètres cubes des premières liqueurs éthérées à l'évaporation spontanée, je vis les parois du vase se tapisser de petits grains jaunâtres, sans forme cristalline déterminée. Ils commençaient à fondre à 87° et finissaient à 115°. C'était donc un mélange. La totalité des acides formant le résidu de la distillation des liqueurs éthérées, étant dissoute dans l'eau chaude et neutralisée exactement par la baryte donne : 1° un sel de baryte insoluble que l'on isole et que l'on lave; 2° une liqueur.

1° Le sel de baryte insoluble n'est autre chose que du succinate de baryte sensiblement pur. L'acide de ce sel fut isolé par l'acide sulfurique, sa solution évaporée à sec, et le résidu repris par l'éther. Par évaporation spontanée, le liquide éthéré fournit des cristaux en feuillets transparents. Desséchés dans le vide et dans l'étuve à 100°, ils ne perdent pas de poids. Ils ne contiennent donc pas d'eau de cristallisation.

Leur point de fusion est situé exactement à 180°. C'est aussi celui de l'acide succinique.

La combustion de 0,30 de cet acide fournit les résultats suivants :

0,445 CO^2 0,148 HO

Ce qui donne pour 100, en carbone et en hydrogène :

	Théorie pour l'acide succinique.
C 40,45	40,67
H 5,48	5,08

Le poids moléculaire cherché au moyen d'une solution titrée de potasse à 0,1071 de potassium par 10 c.c., correspond aussi à celui de l'acide succinique, c'est-à-dire à 118. Il a fallu en effet, 225 divisions pour neutraliser 0,364 de l'acide étudié. Ces différentes connaissances lui assignent donc pour formule $C^8H^6O^8$. Ainsi donc, j'ai bien isolé l'acide succinique puisque le point de fusion, la composition centésimale et le poids moléculaire trouvés correspondent exactement à ceux de cet acide. Les réactions chimiques ne sont pas moins caractéristiques. L'acide que j'ai obtenu forme, en effet, un précipité rouge-ocreux avec les sels ferriques, un précipité blanc cristallin avec l'eau de baryte, blanc amorphe avec le sous-acétate de plomb, etc.

2° La liqueur séparée du succinate de baryte ne fournit pas de cristaux nets quand on l'évapore ; on n'obtient ainsi que des croûtes cristallines opaques. Concentrée suffisamment, puis additionnée peu à peu et à froid d'alcool à 90°, elle donne un précipité blanc qui se prend bientôt par agitation en une masse gélatineuse. Le précipité se redissout quand on chauffe le mélange au bain-marie. Par refroidissement, il se forme de belles aiguilles brillantes et incolores de plusieurs centimètres de longueur. L'eau-mère qui les baigne abandonne, par une seconde addition d'alcool, une nouvelle quantité du même produit. On traite à part les cristaux (A) et la liqueur qui les a fournis (B).

(A). Le sel de baryte, qui constitue les cristaux, a été purifié par de nouvelles cristallisations dans l'alcool faible, puis décomposé exactement par l'acide sulfurique dilué. Après filtration, la liqueur contient l'acide libre. On évapore au bain-

marie jusqu'à siccité. On obtient un résidu huileux cristallisant par refroidissement en une masse à structure fibreuse. Les cristaux, isolés par évaporation spontanée de leur solution éthérée, sont fort nets et formés de feuillets transparents. Lorsqu'ils ne perdent plus de poids dans le vide, on trouve leur point de fusion situé exactement à 96°. Ils se volatilisent peu à peu dans l'étuve à 100°, mais ne changent pas de point de fusion quelle que soit la durée de leur exposition à cette température. Chauffés doucement entre deux verres de montre, ils se subliment en fines aiguilles qui fondent également à 96°. On peut donc affirmer, je crois, qu'ils se volatilisent sans décomposition quand on opère avec précaution. Si l'on chauffe brusquement, une petite quantité de l'acide se charbonne tandis que l'autre distille sans altération.

Ils ne contiennent que de l'eau d'interposition, dont la quantité diffère suivant le degré d'hydratation de l'éther.

L'analyse m'apprit, en effet, que 1,32 d'acide contenait une fois 0,026 d'eau, et une seconde fois 0,012, proportions qui ne répondent ni à un équivalent, ni même à un demi-équivalent d'eau par poids moléculaire d'acide.

La combustion de 0,30 de ce corps anhydre m'a donné :

$$0{,}499\ CO^2 \quad \text{et} \quad 0{,}179\ HO\ ;$$

et celle de 0,2935 :

$$0{,}487\ CO^2 \quad \text{et} \quad 0{,}169\ HO\ ;$$

ce qui fournit pour 100, en carbone et en hydrogène :

	I	II	$C^{10}H^8O^8$
C	45,36	45,24	45,45
H	6,62	6,39	6,06
O	48,02	48,37	48,49

J'employai deux méthodes pour chercher le poids moléculaire de cet acide.

1° Au moyen d'une solution titrée de baryte à 0,2255 de baryum par $10^{c.c.}$.

Il a fallu 112 divisions de la liqueur barytique pour neutraliser 0,243 d'acide. Ce nombre de divisions contient 0,25256 de baryum. Au poids moléculaire du baryum 137,2 correspondra donc le poids 132,06 d'acide supposé bibasique ; soit, en chiffre rond, 132.

2° Au moyen du sulfate de baryte.

J'ai opéré sur 1 gramme de sel barytique cristallisé en longues aiguilles et purifié par plusieurs cristallisations dans l'eau légèrement alcoolisée. Ce sel s'effleurit à l'air, et perdit 22,15 0/0 d'eau à 100° en dix jours. Cette perte continuant, je le maintins à 180°, et, finalement, il resta 0,7512 de sel anhydre.

Ce poids de substance, traité par l'acide sulfurique, donna 0,654 de sulfate barytique, soit 0,3847 de baryum. 137,2 de ce métal correspond donc à 267,9 du sel analysé, ce qui donne pour poids moléculaire de l'acide

$$130{,}70 + 2 \text{ d'hydrogène} = 132{,}70.$$

De l'analyse centésimale et du poids moléculaire, on déduit facilement la formule $C^{10}H^{8}O^{8}$, laquelle correspond à un acide bibasique.

M. Schlieper, le seul auteur ayant isolé un acide de cette composition dans l'oxydation de l'acide sébacique, a admis son identité avec l'acide pyrotartrique. Je vais établir, au contraire, qu'il s'agit d'un isomère.

Tandis que l'acide pyrotartrique fond à 112°, le nouvel acide fond constamment et invariablement à 96°,5, même après plusieurs transformations successives en sel de baryte.

Tandis que le pyrotartrate de baryte ne cristallise pas dans l'eau alcoolisée et forme dans l'eau pure des croûtes cristallines à $4^{\text{éq.}}$ d'eau, le sel de baryte que j'ai obtenu nettement cristallisé dans l'eau alcoolisée contient 25 0/0 d'eau ($10^{\text{éq.}}$), qu'il perd complètement à 180°.

En effet, on a vu précédemment que 1 gramme de ce dern'er sel perdit 0,2488 d'eau.

Une seconde expérience m'a donné 0,2505, soit 25,05 0/0, ce qui correspond bien à une perte de 89 grammes pour le poids moléculaire du sel 267,2, c'est-à-dire $10^{éq.}$ d'eau environ.

Enfin, le pyrotartrate de chaux se précipitant en une poudre cristalline incolore à $4^{éq.}$ d'eau, le sel de chaux du nouvel acide s'en distingue en ce qu'il forme dans l'eau de longs prismes brillants, perdant, à 150°, 22,4 0/0 d'eau, soit $6^{éq.}$, et à 185°, 28,2 0/0, soit $8^{éq.}$.

J'ai analysé le sel de chaux que fournit l'acide neutralisé par le marbre pur pulvérisé et dont les cristaux se forment par évaporation lente à l'air :

I.	0,60	ont perdu, à 150°,	0,130	d'eau,	soit	21,6 0/0
II.	0,60	» »	0,128	»	»	21,6 0/0

J'ai fait une troisième recherche, en portant à une température supérieure :

0,1750 placé à 185-190° ont perdu 0,0493, soit 28,2 0/0 les 0,1257 qui restaient ont donné, après calcination au moufle, 0,041 CaO, ce qui correspond à 55,45 de chaux pour le poids moléculaire 170 de ce sel de chaux. La théorie indique 56.

J'ajouterai que j'ai aussi étudié le sel de magnésie obtenu en neutralisant l'acide par le MgO, CO^2 :

I.	0,395	ont perdu, à 150°.	0,113,	soit	28,6 0/0
II.	0,3855	» »	0,1105	»	28,6 0/0

Il restait dans la première expérience 0,282 de sel anhydre, ce qui a donné 0,2035 de pyrophosphate de magnésie, soit 0,0436 Mg, c'est-à-dire un poids moléculaire correspondant à 131,2 + 2 d'hydrogène = 133,2 pour l'acide.

Dans la seconde, j'avais 0,275 de sel anhydre, ce qui me

procura 0,1976 de pyrophosphate de magnésie ou 0,04234 Mg. Le poids moléculaire de l'acide est donc :

$$131,8 + 2 \text{ d'H} = 133,8.$$

Tous ces résultats concordent assez bien avec ceux que m'a fourni la recherche du poids moléculaire avec le sel de baryte.

En faisant les calculs des quantités d'eau de cristallisation qui correspondent aux sels étudiés ci-dessus, on voit facilement, en effet, que le sel de chaux cristallise avec $8^{éq.}$ d'eau, et le sel de magnésie avec $6^{éq.}$ environ.

Si l'acide que j'ai isolé est différent de l'acide pyrotartrique, il est, au contraire, identique avec celui des isomères de cet acide, qui a été obtenu par M. Reboul en partant du dibromure de propylène normal et nommé par lui acide propylène-dicarbonique normal. Les Allemands l'appellent *acide glutarique* (*glutârsaure*), parce que Dittmar l'a aussi obtenu dans l'action de l'acide iodhydrique sur l'acide glutamique. Ce dernier acide qui a pour formule $C^{10}H^{9}AzO^{8}$, existe dans le suc des germes de vesces, dans les mélasses de betterave probablement à l'état de composé amidé, et est l'homologue de l'acide aspartique.

Pour obtenir l'acide propylène-dicarbonique normal, M. Reboul transforme le dibromure de propylène normal en dicyanure correspondant, au moyen du cyanure de potassium. Le dicyanure de propylène obtenu de cette façon est le nitrile de l'acide propylène dicarbonique normal.

En fixant les éléments de l'eau sur ce corps au moyen de l'acide chlorhydrique fumant, on régénère l'acide correspondant avec formation de sel ammoniac, comme l'indique la formule suivante :

$$C^{6}H^{6}(C^{2}Az)^{2} + 2\,HCl + 4\,H^{2}O^{2} = C^{10}H^{8}O^{8} + 2\,(AzH^{4}Cl).$$

Cet acide fond comme le mien à 96°; il a pour formule $C^{10}H^{8}O^{8}$, et pour poids moléculaire 132; son sel de baryte cristallise avec $10^{éq.}$ d'eau, celui de magnésie avec $6^{éq.}$, et celui de

chaux avec 8$^{éq.}$. Mon acide fournit, comme celui de M. Reboul, un précipité d'un beau vert, en aiguilles microscopiques. quand on le traite par le CuO, CO^2 à l'ébullition. Il forme aussi un sel de zinc dont la solution concentrée cristallise quand on la chauffe, un sel de plomb sous forme de précipité cristallin, et un sel d'argent soluble à l'ébullition mais cristallisant par refroidissement ; le sel d'ammonium cristallise aussi très bien.

Il n'y a donc aucun doute sur l'identité de ces deux acides ; le premier obtenu synthétiquement, le second en partant des produits naturels.

La liqueur (B) ayant cessé de donner des cristaux d'isopyrotartrate de baryte est précipité par un excès d'alcool. Le produit insoluble, séparé et lavé à l'alcool, puis décomposé exactement par l'acide sulfurique dilué, fournit par évaporation de sa solution un mélange d'acides inégalement fusibles. J'ai isolé la partie restant solide à 100° en l'essorant dans une étuve entre des feuilles de papier buvard, et je l'ai purifiée par cristallisation dans l'éther, en ayant soin de la laver préalablement avec quelques centimètres cubes de ce corps.

On enlève ainsi les dernières portions d'acide propylène-dicarbonique normal. Il reste un acide se dissolvant avec quelque difficulté dans l'éther ; on l'obtient par évaporation spontanée, des cristaux bien nets se déposant sur les parois du vase. Ceux-ci fondent exactement à 148°. Leur séparation au moyen du papier buvard offre l'inconvénient d'en perdre une quantité assez considérable, qui se trouve entraînée par l'acide propylène-dicarbonique. Je n'ai pu retirer des produits d'oxydation de 20 grammes d'acide sébacique par le permanganate acide, que 0,30 d'acide fusible à 148°, sous forme de cristaux bien nets.

Au moyen d'une solution titrée de baryte contenant 0,0228 de baryum par 10$^{c.c.}$, j'ai cherché son poids moléculaire. Il

m'a fallu 66 divisions de cette liqueur pour neutraliser 0,16 de l'acide étudié. Le poids moléculaire est donc égal à 145,9, soit 146. Ces propriétés sont aussi celles de l'acide adipique pur, d'après les travaux les plus récents. N'ayant pas à ma disposition une quantité suffisante de produit, je n'ai pu faire de combustion, mais je crois qu'il m'est permis d'annoncer, eu égard aux résultats obtenus ci-dessus et comparés à ceux que fournit l'acide adipique envisagé à ce point de vue, que ce dernier acide figure parmi les produits d'oxydation de l'acide sébacique par le permanganate acide.

Il est bon de remarquer que la quantité de l'acide adipique produit dans cet ordre de réaction est bien inférieure à celle des acides succinique et propylène-dicarbonique obtenus en même temps ; de plus l'acide adipique se trouve entraîné par l'éther avec l'acide propylène-dicarbonique normal.

L'emploi du permanganate de potasse neutre pour oxyder l'acide sébacique donne une réaction qui ne s'accomplit que fort lentement. On obtient des produits identiques à ceux que fournit la méthode précédente. Il ne présente donc aucune particularité ni aucun avantage. Je le passe sous silence.

II

OXYDATION DE L'ACIDE SÉBACIQUE PAR L'ACIDE NITRIQUE

J'ai étudié ensuite l'action de l'acide nitrique sur l'acide sébacique. Les produits d'oxydation sont analogues, mais la production d'acide adipique est plus considérable. On se sert d'un mode de séparation des acides formés qui diffère légèrement du précédent.

Voici le procédé que j'ai suivi pour décrire ces corps.

Dans un ballon de deux litres, on met 25 grammes d'acide sébacique et 750 grammes d'acide nitrique de densité 1,36. On fait communiquer avec un réfrigérant ascendant et on lutte

avec du plâtre. On entretient l'ébullition pendant 50 heures, c'est-à-dire jusqu'à ce qu'une prise d'essai se dissolve complètement dans l'eau.

On distille alors au bain de sable la plus grande partie de l'acide nitrique, et achève son élimination au bain-marie, en ajoutant de l'eau de temps en temps pour hâter sa disparition. Quand on ne perçoit plus d'odeur nitrique, on reprend par l'éther froid le résidu qui est semi-fluide à chaud et solide à froid.

Les premières portions d'éther, qui ont été en contact quelques instants avec le mélange acide, abandonnent par distillation un corps huileux au bain-marie.

Ce dernier, traité comme le produit analogue obtenu dans l'oxydation par le permanganate de potasse en solution acide, fournit du succinate de baryte insoluble, du propylène-dicarbonate de baryte et de petites quantités d'adipate de la même base.

En faisant agir de nouvelles quantités d'éther sur les portions qui ne se sont pas dissoutes dans le premier traitement éthéré, toute la substance organique finit par être séparée des sels minéraux qui l'accompagnent. Les nouvelles liqueurs distillées laissent un résidu acide, solide à la température du bain-marie. Son point de fusion n'est pas nettement déterminé ; on traite le tout par la baryte. Il se produit un précipité qui, décomposé par le poids strictement nécessaire d'acide sulfurique, donne de l'acide succinique pur, comme je l'ai constaté par le point de fusion, le poids moléculaire et les réactions chimiques.

La liqueur traitée de même et séparée du sulfate de baryte par filtration fournit par évaporation un résidu solide à réaction acide. Epuisé par l'éther, ce résidu abandonne un corps qui, par évaporation spontanée du dissolvant, se présente sous une forme nettement cristalline. Le nouveau corps fond à 148°, possède d'après la quantité de solution de baryte titrée

qu'il neutralise, un poids moléculaire égal à 146. C'est bien, d'après ces renseignements, de l'acide adipique pur. Ce procédé fournit de plus grandes quantités d'acide adipique, mais un peu moins d'acide propylène-dicarbonique normal. Comme on peut le voir d'après ces expériences, tout l'acide adipique n'est pas entraîné dans les premières liqueurs éthérées. Il est nécessaire de le retirer des résidus d'acide succinique, dont le point de fusion varie de 172° à 179°, ce qui est une preuve du mélange.

Le résumé de ces premiers travaux a été communiqué à l'Institut dans la séance du 28 décembre 1885 (1).

La méthode de séparation de l'acide adipique donnée ci-dessus est bien préférable à celle que nous fournit Arppe et que M. A. Etard (2) a légèrement modifiée. En suivant, en effet, ce procédé, on obtient assez difficilement l'acide adipique pur. Ceci tient évidemment au mode de séparation des acides obtenus, qui est le suivant :

On traite d'abord le produit de l'oxydation nitrique de l'acide sébacique par l'eau, qui dissout de préférence l'acide succinique formé. Arppe dit de l'éliminer par cristallisations successives. Dans le premier cas, une grande quantité d'acide adipique se trouve entraînée par l'eau, car la solubilité de ces deux acides est bien voisine.

100 parties d'eau dissolvent à 15°	3,5 d'acide succinique
» » » » »	1,5 d'acide adipique.

et suivant certains auteurs 7,7 d'acide adipique à 18° et seulement 6,2 d'acide succinique à la même température. Si l'on opère suivant les indications de Arppe, la méthode devient fort longue.

Quoi qu'il en soit, le résidu desséché est ensuite pulvérisé et épuisé par l'éther, qui enlève l'acide adipique seul. J'ai expérimenté ce moyen, et j'ai obtenu d'abord un acide fon-

(1) *Comptes-rendus*, t. CI, p. 1498.

(2) Supplément du Dictionnaire de Würtz (Acide Adipique).

dant de 125° à 130°. J'attribue cet abaissement du point de fusion de l'acide adipique à la présence de petites portions d'acide propylène-dicarbonique : d'ailleurs, son inconstance indique encore un mélange.

Pour avoir l'acide fondant exactement à 148°, il faut réitérer le traitement, ce qui rend la méthode fort pénible. D'un autre côté, il peut se trouver aussi de l'acide succinique que l'eau n'a pas complètement éliminé, vu son peu de solubilité.

La séparation au moyen du sel de baryte, fait disparaître toutes ces difficultés, et le procédé devient facile.

III

FORMATION DE L'ACIDE PROPYLÈNE-DICARBONIQUE NORMAL DANS L'OXYDATION DES ACIDES GRAS SUPÉRIEURS

Comme je l'ai annoncé dans l'introduction de cette thèse, j'ai recherché ensuite l'acide propylène-dicarbonique normal dans les produits d'oxydation des acides des graisses, c'est-à-dire dans le mélange où les auteurs ont discuté l'existence de l'acide lipique.

Afin d'éviter les produits d'oxydation de la glycérine, j'ai opéré sur les acides mêmes et non sur les corps gras qui les fournissent.

D'ailleurs, les chimistes ont suivi antérieurement les deux procédés et ont trouvé des résultats sensiblement identiques.

J'ai d'abord oxydé le mélange d'acide stéarique et d'acide palmitique formant l'acide stéarique industriel. Voici la méthode que j'ai suivie.

Dans un ballon de trois litres muni d'un réfrigérant ascendant, on fait bouillir pendant neuf jours consécutifs 115 gr.

de ce mélange et 1,500 gr. d'acide nitrique de densité 1,36. Toute couche huileuse ayant disparu, on distille la plus grande partie de l'acide azotique, puis on dessèche le résidu au bain-marie, en ajoutant de l'eau de temps en temps pour expulser la totalité de l'acide nitrique. Le produit est semi-fluide à chaud, solide à froid; on le reprend par l'éther froid, et, après quelques instants de contact, on filtre, On renouvelle plusieurs fois ce traitement, en évitant d'employer de fortes quantités d'éther; 50 gr. de dissolvant pour 25 gr. du produit d'oxydation suffisent parfaitement. On recommence deux fois cet épuisement avec la même dose de nouvel éther.

Le résidu resté insoluble (α) sera étudié plus loin.

En distillant la solution éthérée, on obtient un mélange acide fusible au bain-marie, En le dissolvant dans l'eau chaude et neutralisant par la baryte, il se forme un précipité que j'ai reconnu n'être autre chose que du succinate de baryte. La liqueur dont il se sépare est à peine colorée; filtrée et additionnée d'alcool, elle se conduit comme la liqueur d'origine analogue que j'ai obtenue en oxydant l'acide sébacique. Soumise au même traitement, elle fournit finalement une cristallisation très nette de propylène-dicarbonate de baryte, sel à 10 q· d'eau, d'après les résultats de mes analyses :

1 gr. de sel perd à 185° 0,2510,
» » » » 0,2495;

ce qui donne en moyenne 25,025 pour 100 d'eau, ou 10 équivalents d'eau environ, pour le poids moléculaire du sel anhydre. Ce dernier fournit, à la manière ordinaire, l'acide propylène-dicarbonique normal, fusible à 96°, et neutralisant une quantité de base qui correspond à un poids moléculaire égal à 132. L'analyse du sel de baryte est un peu moins nette. En effet, 0,7480 de sel de baryte anhydre a donné 0,6485 de sulfate de baryte, soit 0,3815 de baryum, ou 133,8 d'acide pour 137,2 de baryum.

La combustion effectuée dans les deux cas sur 0,40 d'acide fournit les résultats suivants :

I.	0,659 CO^2	0,220 HO,
II.	0,659 CO^2	0,2215 HO.

Ces chiffres conduisent aux teneurs centésimales suivantes :

	I	II	$C^{10}H^8O^8$
C	44,93	44,93	45,45
H	6,11	6,15	6,06
O	48,96	48,92	48,49

Le résidu (α) laissé par les premiers traitements éthérés, est lixivié complètement par l'éther chaud, dans un appareil à déplacement continu. On remarque que les premières liqueurs éthérées abandonnent un corps formant des croûtes blanches opaques, et les liqueurs suivantes une substance cristalline transparente. Une analyse sommaire faite sur de petites quantités m'a appris que les croûtes opaques étaient surtout formées d'acide adipique, et que les cristaux transparents étaient de l'acide succinique sensiblement pur. Après l'épuisement complet, on décante le liquide éthéré qui baigne le mélange des cristaux; elle contient les dernières portions d'acide propylène-dicarbonique. On reprend par l'eau le résidu qui est acide, après l'avoir préalablement pulvérisé et lavé avec quelques centimètres cubes d'éther. On neutralise par la baryte. Il se forme un précipité A et une liqueur B.

L'analyse du précipité A nous apprend qu'il est formé de succinate de baryte.

La liqueur B contient un sel de baryte que l'on décompose par l'acide sulfurique dilué, employé en quantité strictement nécessaire pour précipiter toute la base. On filtre et évapore à sec la solution. On reprend le résidu par l'éther. Par évaporation spontanée de ce dissolvant, on obtient des cristaux très nets, fondant exactement à 148°, après dessiccation à l'étuve à 100°.

Leur poids moléculaire, cherché au moyen d'une solution titrée de baryte à 0,1822 de baryum par 10$^{c.c.}$ est 146,3, soit 146. Il a fallu, en effet, 8$^{c.c.}$ 8 de solution pour neutraliser 0,171 d'acide. D'un autre côté, en précipitant par l'acide sulfurique 0,790 du sel de baryte anhydre, obtenu avec l'acide étudie, il se forme 0,651 de sulfate barytique; le sel contenait donc 0,383 de baryum. D'après cela, les calculs fixent le poids moléculaire à 146,8, soit 146.

La combustion effectuée sur 0,3225 d'acide desséché à 100° et dans le vide, jusqu'à ce qu'il ne perde plus de poids, donne les résultats suivants :

0,5785 CO^2, 0,2025 HO ;

soit pour 100 :

		Théorie pour l'acide adipique. $C^{12}H^{10}O^8$
C	48,90	49,31
H	6,97	6,84
O	44,13	43,85

J'ai donc obtenu, par cette méthode, l'acide adipique complètement pur.

Je conseille de l'employer de préférence à toutes celles qui ont été données jusqu'ici, autant pour la rapidité de la préparation que pour sa facilité.

D'ailleurs, la plupart des méthodes antérieurement indiquées fournissent des mélanges, comme le prouve la divergence des points de fusion de l'acide isolé dans les différentes circonstances.

MM. Ganter et Hell ont publié dernièrement un procédé qui permet d'obtenir l'acide adipique pur, mais je le crois plus long que le mien. Ils se servent, en effet, des eaux-mères sirupeuses ayant servi à préparer l'acide succinique par l'oxydation nitrique de l'huile de ricin.

Ils se basent sur ce que l'acide adipique, qui se trouve mélangé dans ce cas à de grandes quantités d'acide subérique,

est beaucoup moins soluble dans l'éther, et plus soluble dans l'eau que ce dernier acide.

IV

FORMATION DE L'ACIDE PROPYLÈNE-DICARBONIQUE NORMAL DANS L'OXYDATION DE L'ACIDE OLÉIQUE

L'acide oléique, bien qu'ayant une composition différente, accompagne les acides margarique et stéarique dans les graisses. A ce point de vue, il méritait d'être examiné de la même façon.

J'ai opéré sur l'acide oléique pur, dont le sel de plomb était soluble dans l'éther, en traitant 35 gr. de cet acide par 640 gr. d'acide nitrique, jusqu'à disparition de toute couche huileuse. En suivant toujours la même méthode, j'ai ici encore isolé de l'acide propylène-dicarbonique normal.

Ainsi dans les deux cas, cet acide jusqu'ici méconnu dans cet ordre de réactions, figure en assez grande quantité parmi les produits d'oxydation des acides des graisses.

Ce résultat me paraît devoir jeter quelque lumière sur la nature de l'acide *lipique*, corps qui forme l'objet des contradictions nombreuses que l'on relève entre les observations publiées par un grand nombre d'auteurs, touchant l'oxydation des corps gras.

Une partie de ce dernier travail a été communiquée à l'Institut dans la séance du 22 mars 1886 (1).

V

HYDROGÉNATION DE L'ACIDE SÉBACIQUE

J'ai encore cherché à hydrogéner l'acide sébacique, mais je n'ai obtenu aucun résultat.

(1) *Comptes-rendus*, t. CII, p. 692.

Je me suis servi de l'amalgame de sodium pour étudier cette réaction.

On transforme l'acide sébacique en sel de soude, et on le dissout dans le moins d'eau possible, afin d'avoir une plus grande quantité d'acide sous le plus petit volume possible. On ajoute par petites portions de l'amalgame de sodium, ce qui fournit au contact de l'eau, l'hydrogène naissant.

Quand la quantité de soude formée par cette opération atteint une certaine proportion, le sébate de soude se précipite. On est donc obligé d'enlever l'excès de soude par l'acide sulfurique. On enlève la majeure partie du sulfate sodique qui se produit ainsi, en le faisant cristalliser et essorant les cristaux; on réitère l'action de l'amalgame jusqu'à emploi de quatre équivalents d'hydrogène pour une molécule d'acide sébacique. On sépare alors l'acide organique par un acide minéral, l'acide chlorhydrique, et on enlève par filtration l'acide sébacique non attaqué. Son poids est sensiblement égal à celui que j'ai employé; son point de fusion est 127°, indice de la pureté de l'acide sébacique. Il ne contient donc pas d'autres acides organiques qui auraient pu prendre naissance dans la réaction, et dont la solubilité serait faible.

Les liqueurs mères évaporées à sec, laissent un résidu de chlorure de sodium, qui, traité par l'éther, n'abandonne que des traces d'acide sébacique. Le chlorure de sodium séché, ne charbonne ni ne s'enflamme quand on le calcine sur une lame de platine, ce qui prouve l'absence de corps organique insoluble dans l'éther. Il est donc bien certain qu'il n'y a pas eu d'action.

CONCLUSIONS

Ce travail m'a permis :

1° De fixer exactement les produits d'oxydation de l'acide sébacique qui sont : l'acide *succinique*, l'acide *adipique*, et l'acide *propylène-dicarbonique normal*.

2° De trouver ce dernier acide dans les produits de l'oxydation nitrique des acides des graisses, à l'endroit où les anciens auteurs avaient discuté la production de l'acide qu'ils avaient appelé acide *lipique*.

Mes expériences établissent qu'il se produit bien dans l'oxydation des acides des graisses un acide de formule $C^{10}H^{8}O^{8}$, mais ce corps est identique avec l'acide propylène-dicarbonique normal obtenu synthétiquement par M. Reboul en partant du dibromure de propylène normal.

Quelle relation existe-t-il entre cet acide et l'acide *lipique* des anciens auteurs ?

C'est ce qu'il serait assez difficile d'établir, à cause des divergences constatées entre les descriptions. Il me paraît très probable cependant que l'acide propylène-dicarbonique normal, qui se trouve en assez forte quantité dans ces produits, a contribué à obscurcir les résultats anciens.

Il est certain que Schlieper l'a obtenu dans l'oxydation nitrique de l'acide sébacique. Ne nous apprend-il pas, en effet, qu'il a isolé un corps semi-fluide au bain-marie. Comme ce chimiste n'a pas étudié complètement toutes les propriétés de son produit, et s'est contenté de donner sa composition centésimale, qui répond à la formule $C^{10}H^{8}O^{8}$, il a admis la présence de l'acide pyrotartrique. Il faut remarquer cependant que cet acide ne fond qu'à 112° et que celui de Schlieper était déjà fusible à la température du bain-marie, c'est-à-dire à 100°.

Le point de fusion de l'acide propylène-dicarbonique normal étant situé à 96°, je crois que Schlieper s'est trouvé en

présence de ce dernier acide, mélangé sans doute à de petites quantités d'autres acides. D'ailleurs il n'a pas donné de point de fusion, ni de réactions chimiques.

Quant à l'acide lipique de Laurent et de Wirz, il présente avec l'acide propylène-dicarbonique normal des analogies qui ne sont pas moins sensibles. Il est vrai que les formules données pour ce même corps par ces savants, diffèrent entre elles, mais le nombre d'équivalents de carbone et d'hydrogène pour un même poids moléculaire est le même. Le premier de ces chimistes n'a pas étudié les propriétés de son acide et s'est borné à fixer sa composition centésimale. Il l'a trouvée égale à celle d'un acide de formule $C^{10}H^{8}O^{10}$.

La description que nous donne Wirz de celui qu'il a isolé, indique bien un produit impur. Il est formé, nous apprend-il, de croûtes transparentes en petits prismes durs et arrondis. La cristallisation n'étant pas nette, ce savant a dû étudier un mélange, comme corps unique. L'analyse lui a donné la formule $C^{10}H^{8}O^{8}$. Or, les résultats de la combustion d'un acide mélangé de petites quantités de son homologue immédiat ne sont que légèrement troublés.

Wirz nous dit en outre, qu'il se sublime en longues aiguilles brillantes. C'est aussi une des propriétés de l'acide propylène-dicarbonique normal.

Supposons ce dernier mélangé de petites proportions d'acide succinique, son point de fusion s'élèvera, mais chauffé légèrement, l'acide propylène-dicarbonique seul se sublimera.

Je pense donc que Wirz a étudié un acide formé d'un mélange d'acide succinique et d'acide propylène-dicarbonique, ce qui ne changeait pas beaucoup les résultats de la combustion, vu le voisinage des formules de ces corps et par conséquent celui des proportions de carbone.

Mais leur point de fusion varie beaucoup. L'acide succini-

que fond, en effet, à 180° et l'acide propylène-dicarbonique à 96°. Le mélange a donc pu élever ce dernier point.

Je ne parlerai pas de Bromeiss, car il n'a pu vérifier complètement l'existence de l'acide lipique. Il lui a été impossible d'étudier sa constitution, puisqu'il nous apprend lui-même que celui qu'il a isolé s'est décomposé quand il a voulu le purifier.

En résumé, les chimistes précédents ont dû obtenir l'acide propylène-dicarbonique normal à l'état impur, et lui ont donné, dans cet état, le nom d'acide *lipique*. Les proportions de matières étrangères variant, les descriptions différaient forcément. C'est, je crois, ce qu'il est permis de penser.

3° Ces études m'ont aussi conduit à préparer facilement, au moyen des corps naturels, l'acide adipique pur et de fournir une méthode permettant de séparer rapidement les acides succinique, propylène-dicarbonique normal et adipique.

Jusqu'ici on s'était servi des cristallisations fractionnées, procédé long et peu certain. En se basant sur les différentes solubilités des acides étudiés dans les dissolvants usités ordinairement en chimie et en même temps sur celles de leur sel de baryte, on obtient avec plus de rapidité, à l'état de pureté absolue, les acides homologues de l'acide oxalique dont l'étude a formé l'objet de cette thèse.

Vu, bon à imprimer :
Le Président de la thèse,
JUNGFLEISCH

Vu :
Le Directeur de l'École,
CHATIN.

Vu et permis d'imprimer,
Le Vice-Recteur de l'Académie de Paris,
GRÉARD.



PARIS. — IMPRIMERIE MOQUET, RUE DES FOSSÉS-SAINT-JACQUES, 11